

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. März 2001 (15.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/17902 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B 33/141

SCHWEREN, Wolfgang [DE/DE]; Wilhelmstrasse 24,
87437 Kempten (DE). FREY, Volker [DE/DE]; Jahnweg
5, 84489 Burghausen (DE). SCHERM, Hans-Peter
[DE/DE]; Salzmannstrasse 5, 84547 Emmerting (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08752

(74) Anwälte: POTTEN, Holger usw.; Wacker-Chemie
GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737
München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. September 2000 (07.09.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (national): CA, CN, JP, KR, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

(30) Angaben zur Priorität:
199 43 103.5 9. September 1999 (09.09.1999) DE

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWERTFEGER,
Fritz [DE/DE]; Pettenkoferring 103, 84453 Mühldorf
(DE). WEIS, Johann [DE/DE]; Wallbergstrasse 141,
82054 Sauerlach (DE). RITTER, Peter [DE/DE]; Höf-
fatsstrasse 46, 87471 Durach (DE). MOLTER, Achim
[DE/DE]; Edelweissweg 3, 87463 Dietmannsried (DE).



(54) Title: HIGHLY FILLED SiO₂ DISPERSION, METHODS FOR THE PRODUCTION THEREOF AND ITS USE

(54) Bezeichnung: HOCHGEFÜLLTE SiO₂-DISPERSION, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

WO 01/17902 A1

(57) Abstract: The invention relates to highly filled SiO₂ dispersions, to methods for the production thereof and to methods used for producing porous, amorphous SiO₂ shaped bodies having extremely high filling degrees. The inventive dispersion concerns a homogeneous and easily pourable dispersion of amorphous SiO₂ particles in a dispersing agent. Said dispersion is characterized in that it has a filling degree of at least 80 wt. % of amorphous SiO₂ particles, and the amorphous SiO₂ particles have a bimodal grain size distribution.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft hochgefüllte SiO₂-Dispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Verfahren um aus der Dispersion poröse, amorphe SiO₂-Formkörper mit extrem hohen Füllgraden herzustellen. Bei der erfindungsgemäßen Dispersion handelt es sich um eine homogene, sehr gut giessfähige Dispersion von amorphen, SiO₂-Partikeln in einem Dispersionsmittel, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie einen Füllgrad von mindestens 80 Gew.-% an amorphen SiO₂-Partikeln aufweist und die amorphen SiO₂-Partikel eine bimodale Korngrößenverteilung haben.

Hochgefüllte SiO₂-Dispersion, Verfahren zu ihrer Herstellung und
Verwendung

Die Erfahrung betrifft hochgefüllte SiO₂-Dispersionen, Verfahren
5 zu ihrer Herstellung sowie Verfahren um aus der Dispersion po-
röse amorphe SiO₂-Formkörper mit extrem hohen Füllgraden herzu-
stellen, diese Formkörper und ihre Herstellung.

Poröse, amorphe SiO₂-Formkörper werden auf vielen technischen
10 Gebieten benutzt. Als Beispiele seien Filtermaterialien, Wärme-
dämmmaterialien oder Hitzeschilder genannt.

Ferner können aus amorphen, porösen SiO₂-Formkörpern mittels
Sinterung und/oder Schmelzen Quarzgüter aller Art hergestellt
15 werden. Hochreine poröse SiO₂-Formkörper können dabei z.B. als
"preform" für Glasfasern oder Lichtleitfasern dienen. Darüber
hinaus können auf diesem Wege auch Tiegel für das Ziehen von
Siliziumeinkristallen hergestellt werden.

20 Unabhängig von der Verwendung der porösen Formkörper ist man
immer bestrebt, einen möglichst endkonturnahen Formkörper her-
zustellen. Daß heißt, im Laufe der Herstellung des Formkörpers
darf nur wenig bis überhaupt kein Schrumpf auftreten.

25 Poröse SiO₂-Formkörper können prinzipiell mittels Verpressen
entsprechender SiO₂-Pulver, oder über einen naßchemischen Prozeß
hergestellt werden.

Bei den aus der Keramik bekannten Verfahren zum Verpressen von
30 Pulvern z.B. kalt oder heiß isostatischen Preßverfahren müssen
in der Regel Bindemittel organischer Natur zugesetzt werden, um
einen stabilen Grünkörper zu erhalten. Diese Bindemittel müssen
in einem späteren Schritt wieder herausgelöst oder verbrannt
werden. Daß ist technisch aufwendig, teuer und führt zu unge-
35 wollten Verunreinigungen, die es insbesondere bei der Herstel-

lung von Tiegeln zum Ziehen von Siliziumeinkristallen unbedingt zu vermeiden gilt.

Der bevorzugte Weg zur Darstellung von porösen SiO₂-Formkörpern ist daher der naßchemische Weg. Ein aus der Literatur bekanntes Verfahren ist der Sol-Gel Prozeß. Dabei geht man im allgemeinen von in Lösemitteln gelösten siliziumhaltigen Monomeren aus (Sol), die mittels Hydrolyse und/oder Polykondensation ein nanoporöses dreidimensionales SiO₂ Netzwerk (Gel) bilden. Durch unterkritische oder überkritische Trocknung wird dann der poröse Formkörper erhalten. Neben den zumeist teuren Ausgangsstoffen können dabei nur Gele mit einem Feststoffgehalt von etwa 10-20 Gew.% erhalten werden. Beim unterkritischen Trocknen kommt es daher zu einem extrem hohen Schrumpf, womit endkonturnahe Formkörper nicht reproduzierbar hergestellt werden können. Wird eine überkritische Trocknung durchgeführt, so schrumpft der Formkörper zwar nicht, er hat dann aber nur einen Feststoffgehalt von 10-20 Gew.%.

Ein Weg um SiO₂-Formkörper mit einem höheren Feststoffgehalt zu erhalten, ist in EP 705797 beschrieben. Hier werden dem Sol zusätzlich hochdisperse Kieselsäureteilchen (sog. Fumed Silica) zugesetzt. Damit kann ein Feststoffgehalt von etwa 40 Gew.% erhalten werden. Jedoch ist die Herstellung des Sols weiterhin teuer und die Trocknung aufwendig.

Ein weiteres Verfahren ist in EP 318100 beschrieben. Dabei wird eine Dispersion aus hochdisperser Kieselsäure (fumed Silica), mit Teilchen im Größenbereich von 10-500 nm in Wasser hergestellt. Nach dem Formen und Erstarren der Dispersion wird mittels Trocknung der entsprechende Formkörper erhalten. Dabei erhält man Feststoffgehalte von bis zu 60 Gew.%.

EP 653381 und DE-OS 2218766 offenbaren ein Schlickergußverfahren bei dem eine Dispersion aus Quarzglasteilchen mit einer

- Partikelgröße von 0,45 bis 70 μm , vorzugsweise von 1-10 μm in Wasser hergestellt wird. Der erreichbare Feststoffanteil der Dispersion liegt zwischen 78 und 79 Gew.%. Die Dispersion wird anschließend in einer porösen Form durch langsamem Wasserentzug verfestigt und nach Entformung getrocknet. Durch dieses Verfahren sind zwar Formkörper mit recht hohen Feststoffgehalten herstellbar, jedoch ist das Schlickergußverfahren aufgrund des diffusionsabhängigen Wasserentzuges sehr zeitintensiv und nur für dünnwandige Formteile anwendbar. Ferner führt die Verfestigung durch Wasserentzug mittels poröser Formen zu einem unerwünschten Dichtegradienten innerhalb des Formkörpers, was beim späteren Sintern sowohl unterschiedliche Sintertemperaturen, Sinterzeiten als auch Dichteunterschiede bewirkt.
- Will man auf ein aufwendiges Schlickergußverfahren verzichten und trotzdem möglichst endkonturnahe Formkörper herstellen, so müssen Dispersionen mit extrem hohen Feststoffanteil verwirklicht werden. Dies führt in der Praxis zu großen Problemen, da dispergierte SiO_2 Partikel einen stark thixotropen Effekt verursachen. Während des Dispergierens tritt eine dilatante Phase auf. Das macht sich dadurch bemerkbar, daß die Viskosität der Suspension mit zunehmender Scherung ansteigt. Um eine noch gut gießfähige, jedoch hochgefüllte Dispersion zu erreichen, bedarf es einem aufwendigen Verfahren mit einem Wechsel von geringer Scherung während des Einröhrens und hoher Scherung während des Homogenisierens. Wegen der sehr raschen Verfestigung einer solch hochgefüllten Suspension bereitet es auch Schwierigkeiten, eine homogene Formung der Dispersion zu verwirklichen.
- Aus GB-B-2329893 ist eine Zusammensetzung zur Herstellung von Silica Glas bekannt, die pyrogene Kieselsäure mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 5×10^{-3} bis $1 \times 10^{-1} \mu\text{m}$ und eine spezifische Oberfläche von 50 bis 400 m^2/g sowie hitzebehandelte Kieselsäure, als Agglomerat aus einer pyrogenen Kieselsäure, mit einem mittleren Durchmesser von 2 bis 15 μm und einer geringen

ren spezifischen Oberfläche als die pyogene Kieselsäure sowie, Plastifizierer (z.B. Tetramethylammoniumhydroxid), Dispergiermittel (z. B. Polyethyloxazolin, Glycerin) und Bindemittel (z.B. Methylformiat) enthält. Eine solche Zusammensetzung ist 5 zur Herstellung hochreiner Sinterkörper aufgrund seines Gehalts an unterschiedlichen organischen und/oder anorganischen Zusätzen gänzlich ungeeignet. In dieser Schrift werden in den offebarten Zusammensetzungen und daraus resultierenden Grünkörpern zudem nur Füllgrade von bis zu 51Gew.% Feststoffanteil erreichter.

Aus JP 5294610 ist ein Verfahren zur Herstellung von amorphen SiO₂ Formkörpern bekannt, die einen Füllgrad von bis zu 80Gew.% aufweisen. Dabei werden SiO₂-Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 0,1 bis 100µm verwendet. Um überhaupt 15 solch hohe Füllgrade erreichen zu können, müssen die Partikel in basisches Wasser (pH >10, z. B. mittels TMAH) mittels großer und langwieriger Scherbeanspruchung (z. B. Kugelmühle) dispergiert werden. Aufgrund der unvermeidlichen Verunreinigungen durch die Verwendung von Basen und dem Abrieb (abrasives Verhalten der SiO₂-Partikel) während der langen und intensiven 20 Scherung ist eine solche Zusammensetzung zur Herstellung hochreiner SiO₂ Formkörper gänzlich ungeeignet.

Aus US-A-4,929,579 ist ein Verfahren bekannt, durch das Feuerfestartikel aus Kieselsäure unter Verwendung einer Dispersion hergestellt werden, wobei diese Dispersion amorphe SiO₂-Partikel mit trimodaler Korngrößenverteilung enthält. Eine solche Dispersion ist nur sehr aufwändig herzustellen. Zudem ergeben sich 25 aufgrund des Anteils an sehr großen Partikeln (mittlerer Partikeldurchmesser >300µm) Inhomogenitäten und Sedimentationsscheinungen in der Dispersion. Dadurch kommt es zu Dichteschwankungen innerhalb der Dispersion bzw der Formkörper, was 30 bei anschließenden Formgebungsprozessen und Sinterungen zu er-

heblichen Schwierigkeiten bezüglich Formgenauigkeit und isotroper Schwindung führt.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine mit SiO₂-Partikeln hochgefüllte, homogene und sehr gut gießfähige Dispersion zur Verfügung zu stellen, die nicht die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile aufweist.

Diese Aufgabe wird durch eine homogene Dispersion von amorphen SiO₂-Partikeln in einem Dispersionsmittel gelöst, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion einen Füllgrad von mindestens 80 Gew.% an amorphen SiO₂-Partikeln aufweist und die amorphen SiO₂-Partikel eine bimodale Korngrößenverteilung haben.

Vorzugsweise weist die Dispersion einen Füllgrad von mindestens 83 Gew.% an amorphen, SiO₂-Partikeln auf.

Besonders bevorzugt weist die Dispersion einen Füllgrad von mindestens 86 Gew.% an amorphen, SiO₂-Partikeln auf.

Die Obergrenze des Füllgrades an amorphen, SiO₂-Partikeln liegt vorzugsweise bei etwa 95 Gew.%, wenn als Dispersionsmittel Wasser verwendet wird, bzw. bei einem entsprechenden Wert, wenn ein Dispersionsmittel einer anderen Dichte verwendet wird.

Als Dispersionsmittel können polare oder unpolare organische Lösungsmittel, wie z.B. Alkohole, Ether, Ester, organische Säuren, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, oder Wasser oder deren Mischungen vorliegen.

Vorzugsweise liegen Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, oder Azeton oder Wasser oder deren Mischungen vor. Besonders bevorzugt liegen Azeton und Wasser oder deren Mischungen vor, ganz besonders bevorzugt liegt Wasser vor.

Besonders bevorzugt werden die oben beschriebenen Dispersionsmittel in hochreiner Form verwendet, wie sie z.B. nach literaturbekannten Verfahren erhalten werden können oder käuflich erhältlich sind.

5

Bei der Verwendung von Wasser wird vorzugsweise speziell gereinigtes Wasser verwendet, das einen Widerstand von ≥ 18 Mega-Ohm*cm aufweist.

- 10 Vorzugsweise wird dem Wasser eine mineralische Säure, wie z.B. HCl, HF, H_3PO_4 , H_2SO_4 oder Kieselsäure oder ionogene Zusatzstoffe wie z.B. Fluorsalze zugesetzt. Besonders bevorzugt ist dabei der Zusatz von HCl oder HF, ganz besonders bevorzugt HF. Es können auch Mischungen der genannten Verbindungen eingesetzt werden. Dabei sollte in der Dispersion ein pH-Wert von 2-7, vorzugsweise 3-5 eingestellt werden.
- 15

- 20 Alternativ und ebenfalls bevorzugt kann dem Wasser eine mineralische Base zugesetzt werden, wie z.B. NH_3 , NaOH oder KOH. Besonders bevorzugt ist NH_3 und NaOH, ganz besonders bevorzugt NH_3 . Es können aber auch Mischungen der genannten Verbindungen eingesetzt werden. Dabei sollte ein pH-Wert von 7-11, vorzugsweise 9-10 eingestellt werden.

- 25 Die Herabsetzung bzw. Erhöhung des pH-Wertes führt zu einer Verringerung der Thixotropie, so daß ein höherer Füllgrad erreicht werden kann und die Dispersion flüssiger und leichter formbar ist.

- 30 Die größeren amorphen SiO_2 -Partikel haben vorzugsweise eine möglichst runde, d.h. kugelförmige und kompakte Morphologie, wie sie beispielsweise in Fig. 1 zu erkennen ist.

Die größeren amorphen SiO₂-Partikel weisen vorzugsweise eine Korngrößenverteilung mit einem D50-Wert zwischen 1-200 µm, bevorzugt zwischen 1-100 µm, besonders bevorzugt zwischen 10-50 µm und ganz besonders bevorzugt zwischen 10-30 µm auf. Ferner ist eine möglichst enge Partikelverteilung von Vorteil.

Bevorzugt sind amorphe SiO₂-Partikel mit einer BET-Oberfläche von 0,001 m²/g - 50 m²/g, besonders bevorzugt von 0,001 m²/g - 5m²/g, ganz besonders bevorzugt von 0,01 m²/g - 0,5 m²/g.

10 Die bimodale Korngrößenverteilungen erhält man durch Beimischung an amorphen SiO₂-Partikeln, wie z.B. Fused oder Fumed Silica mit einer Korngröße von 1-400 nm, bevorzugt 10 bis 200 nm, und besonders bevorzugt 50 bis 130 nm, in einer Menge von 0,1
15 bis 50 Gew.% bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der Dispersion, besonders bevorzugt in einer Menge von 1 bis 30 Gew.%, ganz besonders bevorzugt in einer Menge von 1 bis 10 Gew.%.

Bevorzugt haben diese amorphen SiO₂-Partikel eine BET-Oberfläche
20 zwischen 30 und 400 m²/g, besonders bevorzugt zwischen 130 und 300 m²/g.

Diese nanoskaligen amorphen SiO₂-Partikel fungieren dabei als
eine Art anorganischer Binder zwischen den wesentlich größeren
25 SiO₂-Partikeln, nicht aber als Füllmaterial um einen wesentlich höheren Füllgrad zu erreichen. Sie bewirken, daß bei der Herstellung von stabilen Formkörpern auf einen Wasserentzug im wesentlichen verzichtet werden kann. Ferner beeinflussen sie die Viskosität bzw. das plastische Verhalten der Dispersion.

30 Die spezifische Dichte der amorphen SiO₂-Partikel sollte bevorzugt zwischen 1,0 und 2,2 g/cm³ liegen. Besonders bevorzugt haben die Partikel eine spezifische Dichte zwischen 1,8 und 2,2 g/cm³. Insbesondere bevorzugt haben die Partikel eine spezifische Dichte zwischen 2,0 und 2,2 g/cm³.

Bevorzugt sind ferner amorphe SiO₂-Partikel mit ≤ 3 OH-Gruppen pro nm² auf ihrer äußereren Oberfläche, besonders bevorzugt ≤ 2 OH-Gruppen pro nm², und ganz besonders bevorzugt ≤ 1 OH-Gruppen pro nm².

Die amorphen SiO₂-Partikel sollten vorzugsweise einen kristallinen Anteil von höchstens 1% aufweisen. Vorzugsweise sollten sie ferner eine möglichst geringe Wechselwirkung mit dem Dispersionsmittel zeigen.

Diese Eigenschaften haben amorphe SiO₂-Partikel unterschiedlicher Herkunft, wie z.B. nachgesinterte Kieselsäure (Fused Silica) sowie jede Art von amorphem gesinterten oder kompaktiertem SiO₂. Sie sind daher vorzugsweise zur Herstellung der erfundungsgemäßen Dispersion geeignet.

Entsprechendes Material lässt sich in an sich bekannter Art und Weise in der Knallgasflamme herstellen. Es ist auch käuflich erhältlich, z.B. unter der Bezeichnung Excelica® bei Tokoyama, Japan.

Wenn obige Kriterien erfüllt werden, können auch Partikel anderer Herkunft verwendet werden, wie z.B. Naturquarz, Quarzglas-sand, glasige Kieselsäure, zermahlene Quarzgläser bzw. gemahlener Quarzglasabfall sowie chemisch hergestelltes Kieselglas, wie z.B. gefällte Kieselsäure, hochdisperse Kieselsäure (Fumed Silica, hergestellt mittels Flammenpyrolyse), Xerogele, oder Aerogele.

Bei den größeren amorphen SiO₂-Partikeln handelt es sich bevorzugt um gefällte Kieselsäuren, hochdisperse Kieselsäuren, Fused Silica oder kompaktierte SiO₂-Partikel, besonders bevorzugt um hochdisperse Kieselsäure oder Fused Silica, ganz besonders be-

vorzugt um Fused Silica. Mischungen der genannten unterschiedlichen SiO₂-Partikel sind ebenfalls möglich und bevorzugt.

5

In einer besonderen Ausführungsform liegen die oben beschriebenen Partikel in hochreiner Form vor, d.h. mit einem Fremdatomanteil insbesondere an Metallen von ≤ 300 ppmw (parts per million per weight), bevorzugt ≤ 100 ppmw, besonders bevorzugt ≤ 10 ppmw und ganz besonders bevorzugt ≤ 1 ppmw.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform können der Dispersion auch Zusatzstoffe wie z.B. Glasfaser, Glasbruch, Glaspartikel zugesetzt werden. Bevorzugt werden Kieselglasfasern zugesetzt.

15

In einer weiteren speziellen Ausführungsform kann die Dispersion zusätzlich Metallpartikel, Metallverbindungen oder Metallsalze enthalten. Bevorzugt sind dabei Verbindungen, die im Dispersionsmittel löslich sind, besonders bevorzugt sind wasserlösliche Metallsalze.

Die Zusatzstoffe Metallpartikel, Metallverbindungen oder Metallsalze können während und/oder nach der Herstellung der Dispersion zugesetzt werden.

25

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren, das eine Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersion auf sehr einfache Weise erlaubt. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß amorphe SiO₂-Partikel mit runder und kompakter Form in ein vorgelegtes Dispersionsmittel eingearbeitet werden. Vorzugsweise sollte dabei die Ausbildung eines dilatanten Verhaltens weitgehend unterdrückt werden.

Dabei kann auf den Zusatz von Verflüssigern, insbesondere solchen mit organischen Komponenten gänzlich verzichtet werden.

Die Ausbildung eines dilatanten Verhaltens kann beispielsweise dadurch unterdrückt werden, daß die Zugabe der SiO₂-Partikel zu dem vorgelegten Dispersionsmittel langsam erfolgt und zu Beginn 5 der Zugabe erst sehr langsam, später zum Ende hin schneller geführt wird. Größere Scherkräfte sind aber über den ganzen Dispergierprozeß zu vermeiden, da Scherkräfte zu Abrieb am Dispersionsgerät führen und die Reibung zu einer Temperaturentwicklung und damit negativen Einfluß auf den Füllgrad hat.

10 Bei der Dispergierung wird das Dispersionsmittel vorgelegt und die SiO₂-Partikel langsam und bevorzugt stetig zugegeben. Die SiO₂-Partikel können aber auch in mehreren Schritten (portionsweise) zugegeben werden.

15 Über die Auswahl der SiO₂-Partikelgröße und Korngrößen lässt sich die Porengröße und Verteilung im aus der Dispersion hergestellten Formkörper gezielt einstellen.

20 Als Dispergiergeräte können alle dem Fachmann bekannten Geräte und Vorrichtungen verwendet werden. Bevorzugt sind ferner Geräte, die keine Metallteile enthalten, die mit der Dispersion in Berührung kommen könnten, um eine Metallkontamination durch Abrieb zu vermeiden.

25 Die Dispergierung sollte bei Temperaturen zwischen 0°C und 50°C, bevorzugt zwischen 5°C und 30°C erfolgen.

30 vor, und/oder während und/oder nach der Dispergierung können mittels dem Fachmann bekannter Methoden, wie z.B. Vakuum, die eventuell in der Dispersion enthaltenen Gase wie z.B. Luft entfernt werden. Bevorzugt wird dies während und/oder nach der vollständigen Dispergierung durchgeführt.

Eine so hergestellte stabile homogene Dispersion mit einem Feststoffgehalt von mindestens 80 Gew.%, bevorzugt 83 Gew.% und besonders bevorzugt 86 Gew.% ist für mindestens 2 h, bevorzugt für 30 min, besonders bevorzugt für mindestens 10 min gießfähig.

Darüber hinaus war die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein einfaches, schnelles und billiges Verfahren bereit zu stellen, mit dem aus den erfindungsgemäßen Dispersionen poröse und amorphe SiO₂-Formkörper mit extrem hohen Füllgraden hergestellt werden können, das nicht die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile aufweist.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- 1) Herstellung einer Dispersion von SiO₂-Partikeln,
- 2) Überführen der Dispersion in eine Form,
- 3) Entformen des Formkörpers nach dem Erstarren der Dispersion,
- 4) Trocknung des Formkörpers,

dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung der Dispersion von SiO₂-Partikeln ein Füllgrad von mindestens 80 Gew.% an SiO₂-Partikeln erreicht wird.

Vor der Überführen der Dispersion in eine Form (Schritt 2) kann die Dispersion noch einer pH-Wert Änderung mittels mineralischer Säuren oder Basen unterzogen werden.

Bevorzugt sind als Säuren HCl, HF, H₃PO₄, H₂SO₄ oder Kieselsäure, sowie als Basen NH₃, NaOH und KOH. Besonders bevorzugt ist HCl, HF bzw. NH₃ und NaOH, ganz besonders bevorzugt HF und NH₃. Dabei sollte ein pH-Wert von 2-7 bzw. 7-11, vorzugsweise 3-5 bzw. 9-10 eingestellt werden.

Das Überführen der Dispersion in eine Form erfolgt in einer dem Fachmann bekannten Art und Weise, wie z.B. durch Gießen in eine Form.

- 5 Das Formen kann bei Temperaturen von 0°C bis zum Siedepunkt des Dispergiermittels durchgeführt werden. Bevorzugt sind Temperaturen zwischen 20°C und 30°C.

Als Formen eignen sich prinzipiell alle dem Fachmann bekannten 10 Formen. Dabei können je nach gewünschtem Formkörper Formen mit und ohne Kern verwendet werden. Ferner können die Formen ein- und mehrteilig sein. Tiegelartige Formen sollten bevorzugt mindestens 1° konisch sein, um ein Entformen zu erleichtern.

15 Als Materialien eignen sich prinzipiell alle Materialien, wie sie üblicherweise auch in der Keramik verwendet werden. Bevorzugt sind dabei Materialien, die eine geringe Adhäsion zur Dispersion zeigen, wie z.B. Kunststoffe, Silicone, Glas, Kieselglas oder Graphit. Besonders bevorzugt sind Polyethylen (PE), 20 Polypropylen (PP), Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyamid, Silikonkautschuk und Graphit. Ganz besonders bevorzugt ist PTFE und Graphit.

Ferner können auch beschichtete Materialien, wie z.B. mit PTFE 25 beschichtete Metalle verwendet werden.

Bevorzugt sollte die Form eine möglichst glatte Oberfläche, z.B. eine polierte Oberfläche haben.

30 Die Form kann porös oder nicht porös, gasdurchlässig oder gasundurchlässig sein. Bevorzugt ist eine gasdurchlässige Form. Ferner kann die Form elastisch oder unelastisch sein.

In einer besonderen Ausführungsform besteht die Form aus einer Folie bzw. einem Folienschlauch. Diese Art der Form eignet sich besonders zur Herstellung von Stangen und Rohren, wie in EP 318100 beschrieben.

5

Als Folie kann prinzipiell jede Arten von Folie verwendet werden. Bevorzugt sind Folien aus Materialien wie z.B. PE, PP, PET, PTFE, Cellulose, faserfließverstärkte Cellulose oder Polyamid.

10

In einer besonderen Ausführungsform entzieht die Form der Dispersion einen Teil des Dispergiermittels. Hierbei können alle dem Fachmann bekannten Arten des Schlickergusses durchgeführt werden, wie z.B. in DE OS 2218766 beschrieben. Dadurch kann der 15 Füllgrad des Formteiles während der Formgebung auf bis zu 95 Gew.% erhöht werden.

Darüber hinaus kann ein rotationssymmetrischer Formkörper auch mittels dem Fachmann bekannter Methoden der Formgebung, wie 20 z.B. Eindrehverfahren, Rollerverfahren oder Schleudergußverfahren, erhalten werden.

Auch dem Fachmann aus der Keramik bekannte Druckgußverfahren können eingesetzt werden.

25

Weiterhin kann ein Formkörper auch außen und/oder innen an einem vorgegebene Formkörper geformt werden. Dabei können alle dem Fachmann bekannten Methoden verwendet werden, wie z.B. in der EP 473104 beschrieben. Dadurch sind z.B. Kieselglasrohre 30 oder Stangen mit porösen Innen- und/oder Außenbereichen darstellbar. Ferner können auf diese Weise auch Formkörper bestehend aus unterschiedlichen Schichten hergestellt werden.

In Schritt 3) wird die erstarrte Dispersion als formstabilier 35 Formkörper entformt. Das Erstarren der Dispersion ist zeitlich

abhängig vom Füllgrad, der Partikelverteilung, der Temperatur und dem pH-Wert der Dispersion. Bevorzugte Temperaturen zum Erstarren sind Temperaturen zwischen -196°C und dem Siedepunkt des Dispergiermediums, bevorzugt sind Temperaturen zwischen 5 -76°C und 50°C, besonders bevorzugt zwischen -20°C und 30°C und ganz besonders bevorzugt zwischen 0°C und 30°C.

In der Regel erfolgt ein Erstarren zu einem formstabilen Formkörper innerhalb von einer Minute bis 24 Stunden, bevorzugt 10 sind Zeiten zwischen einer Minute und 6 Stunden, besonders bevorzugt sind Zeiten zwischen einer Minute und 30 Minuten.

Beim Erstarren der Dispersion zu einem formstabilen Formkörper tritt kein merklicher Schrumpf auf. Bevorzugt ist ein linearer 15 Schrumpf zwischen 0 und 0,5%.

Wenn ein kleiner Teil des Dispergiermittels aus der Form durch Verdunstung entweichen kann, beschleunigt dies das Erstarren der Dispersion.

20 Damit der Formkörper sich besser zerstörungsfrei und rißfrei aus der Form entnehmen läßt, kann vor dem Befüllen mit der erfindungsgemäßen Dispersion die Form mit einem dem Fachmann bekannten geeigneten Formtrennmittel versehen werden. Ein bevorzugtes Formtrennmittel ist z.B. Graphit.

Die eigentliche Entformung erfolgt nach der dem Fachmann bekannten Art und Weise.

30 Weiterhin ist auch eine Entformung durch Bildung einer Wasserschicht zwischen Formkörper und Form möglich, die z.B. über das Anlegen einer Spannung generiert wurde. Dabei sind alle dem Fachmann bekannten Methoden möglich, wie sie z.B. in US 5578101 beschrieben werden.

In Schritt 4) erfolgt das Trocknen des aus Schritt 3) erhaltenen Formkörpers. Das Trocknen erfolgt dabei mittels dem Fachmann bekannter Methoden wie z.B. Vakuumtrocknung, Trocknung mittels heißer Gase wie z.B. Stickstoff oder Luft oder Kontakttrocknung. Auch eine Kombination der einzelnen Trocknungsmethoden ist möglich. Bevorzugt ist eine Trocknung mittels heißer Gase.

Bevorzugt ist ferner eine Trocknung mittels Mikrowelle bzw. 10 Infrarotstrahlung.

Prinzipiell ist es erfindungsgemäß natürlich ebenso möglich, die Schritte 3) und 4) in geänderter Reihenfolge durchzuführen.

15 Das Trocknen erfolgt bei Temperaturen im Formkörper zwischen 25°C und dem Siedepunktes des Dispergiermittels in den Poren des Formkörpers.

Die Trockenzeiten sind abhängig vom zu trocknendem Volumen des 20 Formkörpers, der maximalen Schichtdicke, dem Dispergiermittel und der Porenstruktur des Formkörpers.

Beim Trocknen des Formkörpers tritt ein geringer Schrumpf auf. Der Schrumpf ist abhängig vom Füllgrad des feuchten Formkörpers. Bei einem Füllgrad von 80 Gew.% ist der Volumenschrumpf ≤ 25 2,5% und der lineare Schrumpf ≤ 0,8%. Bei höherem Füllgrad ist der Schrumpf geringer.

In einer besonderen Ausführungsform, bei der in allen Schritten 30 mit hochreinen Materialien gearbeitet wird, weist der Formkörper einen Fremdatomanteil insbesondere an Metallen von ≤ 300 ppmw, bevorzugt ≤ 100 ppmw, besonders bevorzugt ≤ 10 ppmw und ganz besonders bevorzugt ≤ 1 ppmw auf.

Bei dem auf diese Weise erhältlichen Formkörper handelt es sich um einen amorphen, offenporigen, endkonturnahen SiO₂-Formkörper beliebiger Dimensionen und Gestalt.

- 5 Der so erhältliche Formkörper hat eine geringere Anisotropie bezüglich der Dichte als nach dem Stand der Technik erhältliche Formkörper.

Diese Formkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß sie zu mindestens 64 Vol.%, bevorzugt zu mindestens 70 Vol.% aus SiO₂-Partikeln bestehen und ein Porenvolumen (bestimmt mittels Quecksilberporosimetrie) von 1 ml/g bis 0,01 ml/g vorzugsweise 0,8 ml/g bis 0,1 ml/g besonders bevorzugt von 0,4 ml/g bis 0,1 ml/g haben
10 und Poren mit einem Porendurchmesser von 1 bis 10 µm vorzugsweise 3 bis 6 µm besitzen, die bis 1000°C sinterstabil sind oder Poren mit einer bimodalen Porendurchmesserverteilung haben, wobei ein Maximum der Porendurchmesser im Bereich von 0,01 bis 0,05 µm vorzugsweise 0,018 bis 0,0022 µm liegt und ein zweites
15 Maximum der Porendurchmesser im Bereich von 1 bis 5 µm vorzugsweise 1,8 bis 2,2 µm liegt.
20

Erfindungsgemäße Formkörper können ferner Poren mit einer bimodalen Porendurchmesserverteilung haben, wobei ein Maximum der Porendurchmesser im Bereich von 0,01 bis 0,05 µm vorzugsweise 0,018 bis 0,0022 µm liegt und ein zweites Maximum der Porendurchmesser im Bereich von 1 bis 5 µm vorzugsweise 1,8 bis 2,2 µm liegt, wobei sich die Porendurchmesserverteilung beim Erhitzen derart verändert, daß bei 1000°C eine monomodale Porendurchmesserverteilung vorliegt und der Porendurchmesser im Bereich von 2,2 bis 5,5 µm vorzugsweise 3,5 bis 4,5 µm liegt und die innere Oberfläche des Formkörpers 100 m²/g bis 0,1 m²/g vorzugsweise 50 m²/g bis 0,1 m²/g beträgt.
25
30

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Formkörper bis 1000°C bezüglich ihres Volumens sinterstabil.

Der Einsatz größerer Partikel in der Dispersion bewirkt größere
5 Poren im Formkörper und eine enge Partikelgrößenverteilung in
der Dispersion bewirkt eine enge Porengrößenverteilung im Form-
körper bewirkt.

Der Zusatz von geringen Mengen (in etwa 1 bis 4 Gew.-%) an Par-
10 tikeln im Nanometerbereich hat keinen nennenswerten Einfluß auf
die monomodale Porengrößenverteilung mit Porengrößen im unteren
Mycrometerbereich im Formkörper.

Der Zusatz von größeren Mengen (in etwa 5 bis 50 Gew.-%) an Par-
15 tikeln im Nanometerbereich bewirkt eine bimodale Porengrößen-
verteilung im Formkörper, der neben den genannten Poren auch
Poren im unteren Nanometerbereich enthält.

In allen Fällen ändert sich der Gesamtfüllgrad des Formkörpers
20 nicht.

Die Dichte des erfindungsgemäßen Formkörpers liegt zwischen 1,4
g/cm³ und 1,8 g/cm³.

25 Die beschriebenen Formkörper mit monomodaler Porenverteilung
sind bis 1000°C für mindestens 24h sinterstabil. Ferner sind
sie thermisch stabil und weisen einen sehr geringen thermischen
Ausdehnungsfaktor auf.

30 Die erfindungsgemäßen Formkörper weisen vorzugsweise eine Bie-
gefestigkeit zwischen 0,1 N/mm² und 20 N/mm² auf, besonders be-
vorzugt zwischen 0,5 und 10 N/mm² insbesondere bevorzugt zwi-
schen 0,8 und 10 N/mm². Damit zeigen diese Formkörpereine höhe-
re Biegefestigkeit als Grünkörper mit monomodaler Korngrößen-
35 verteilung wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind. Fer-

ner kann durch Wärmebehandlung eine erhöhte Biegefestigkeit erreicht werden.

Die beschriebenen Formkörper können aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften vielfältig verwendet werden, z.B. als Filtermaterialien, Wärmedämmmaterialien, Hitzeschilder, Katalysatorträgermaterialien sowie als "preform" für Glasfasern, Lichtleitfasern, optischen Gläsern oder Quarzgüter aller Art dienen.

In einer weiteren speziellen Ausführungsform können die porösen Formkörper mit unterschiedlichsten Molekülen, Stoffen und Substanzen ganz oder teilweise versetzt werden. Bevorzugt sind Moleküle, Stoffe und Substanzen, die katalytisch aktiv sind. Dabei können alle dem Fachmann bekannten Methoden angewendet werden, wie sie z.B. in US 5655046 beschrieben sind.

In einer weiteren speziellen Ausführungsform weist der offenporige Grünkörper Poren im oberen Nanometer- bis unteren Mycrometerbereich auf, bevorzugt im Bereich von 0 bis 10 μm . Dies ermöglicht erst eine rasche Vakumsinterung, da man sich bei der nicht im Knudsen-Bereich befindet.

In einer weiteren speziellen Ausführungsform weist der offenporige Grünkörper Poren mit einer bimodalen Verteilung im unteren Nanometer- bis unteren Mycrometerbereich auf, bevorzugt im Bereich von 1 bis 20 nm und 1 bis 10 μm .

In einer speziellen Ausführungsform können die so erhaltenen Formkörper noch einer Sinterung unterzogen werden. Dabei können alle dem Fachmann bekannten Methoden, wie z.B. Vakumsintern, Zonensintern, Sintern im Lichtbogen, Sintern mittels Plasma oder Laser, induktives Sintern oder Sintern in einer Gasatmosphäre bzw. Gasstrom verwendet werden. Bevorzugt ist eine Sinterung im Vakuum oder einem Gasstrom. Besonders bevorzugt ist

eine Sinterung im Vakuum mit Drücken zwischen 10-5 mbar und 10-3 mbar.

Die zur Sinterung notwendigen Temperaturen liegen zwischen
5 1400°C und 1700°C, bevorzugt zwischen 1500°C und 1650°C.

Der Formkörper kann dabei frei stehend, liegend oder hängend sowie mit jeder dem Fachmann bekannten Methode abgestützt gesintert werden. Ferner ist auch eine Sinterung in einer sinterstabilen Form möglich. Bevorzugt sind hierbei Formen aus Materialien, die nicht zu einer nachträglichen Verunreinigung des Sintergutes führen. Besonders bevorzugt sind Formen aus Graphit und/ oder Siliciumcarbid und/oder Siliciumnitrid. Handelt es sich bei den zu sinternden Formkörpern um Tiegel, so ist auch 15 eine Sinterung auf einem Dorn, bestehend z.B. aus Graphit möglich, wie z.B. in der DE 2218766 beschrieben.

Ferner können die Formkörper auch in speziellen Atmosphären wie z.B. He, SiF, gesintert werden, um eine Nachreinigung und/oder 20 eine Anreicherung bestimmter Atome und Moleküle im Sintergut zu erreichen. Dabei können alle dem Fachmann bekannten Methoden, wie z.B. in US 4979971 beschrieben, verwendet werden.

Ferner können zur Nachreinigung auch Methoden verwendet werden,
25 wie sie z.B. in EP 199787 beschrieben sind.

Bevorzugte Substanzen zur Nachreinigung sind dabei solche, die mit den Verunreinigungen leicht flüchtige Verbindungen, wie z.B. Metallhalogenide bilden. Bevorzugte Substanzen sind reaktive Gase, wie z.B. Cl, oder HCl, sowie leicht zersetzbare Stoffe wie z.B. Thionylchlorid. Besonders bevorzugt ist der Einsatz 30 von Thionylchlorid oberhalb der Zersetzungstemperatur.

Auf diese Weise lässt sich ein 100% amorpher (kein Cristobalit),
35 transparenter, gasundurchlässiger gesinterter Kieselglasform-

körper mit einer Dichte von mindestes 2.15 g/cm^3 , vorzugsweise 2.2 g/cm^3 herstellen.

In einer besonderen Ausführungsform weist der gesinterte Kieselglasformkörper keine Gaseinschlüsse und vorzugsweise eine OH-Gruppen Konzentration von $\leq 1 \text{ ppm}$ auf.

In einer besonderen Ausführungsform, bei der in allen Schritten mit hochreinen Materialien gearbeitet wird, weist der gesinterte Formkörper einen Fremdatomanteil insbesondere an Metallen von $\leq 300 \text{ ppmw}$, bevorzugt $\leq 100 \text{ ppmw}$, besonders bevorzugt $\leq 10 \text{ ppmw}$ und ganz besonders bevorzugt $\leq 1 \text{ ppmw}$ auf.

Die so hergestellten Kieselglasformkörper eignen sich prinzipiell für alle Anwendungen, in denen Kieselglas verwendet wird. Bevorzugte Anwendungsfelder sind Quarzgüter aller Art, Glasfasern, Lichtleitfasern und optische Gläser.

Ein besonders bevorzugtes Anwendungsgebiet sind hochreine Kieselglastiegel für das Ziehen von Siliziumeinkristallen.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform können die Dispersionen und/oder die porösen Formkörper und/oder die gesinterten Kieselglaskörper mit Molekülen, Stoffen und Substanzen versetzt sein, die den jeweiligen Formkörpern zusätzliche Eigenschaften vermitteln.

zum Beispiel verändert eine Beimischung von Siliciumpartikeln und/oder Aluminiumoxid und/oder Titanoxid wie in US 4033780 und US 4047966 beschrieben die optischen Eigenschaften der gesinterten Formkörper durch Reduzierung der SiOH Gruppen sowie des Wassergehaltes. Ferner wird durch die Siliciumpartikel der Sauerstoffgehalt im gesinterten Formkörper reduziert.

Darüber hinaus kann die Formstabilität während der Sinterung bzw. bei thermischer Belastung des gesinterten Formkörpers erhöht bzw. beeinflußt werden.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform wird die Dispersion und/oder der poröse Formkörper ganz oder teilweise mit Verbindungen versetzt, die eine Cristobalitbildung fördern oder bewirken. Dabei können alle dem Fachmann bekannten Verbindungen verwendet werden, die eine Cristobalitbildung fördern und/oder bewirken, wie z.B. in EP 0753605, US 5053359 oder GB 1428788 beschrieben. Bevorzugt sind hierbei BaOH und/oder Aluminumverbindungen.

Ferner kann, wie in US 4018615 beschrieben, eine Cristobalitbildung ganz oder teilweise erreicht werden, wenn kristalline SiO₂ Partikel der Dispersion und/oder dem porösen Formkörper zugesetzt werden. Die kristallinen Partikel sollten dabei die Partikelgrößen aufweisen, wie sie weiter vorne für die amorphen Partikel beschrieben wurden.

Nach dem Sintern eines solchen Formkörpers erhält man Formkörper, die eine Cristobalitschicht innen und/oder außen besitzen oder ganz aus Cristobalit bestehen. Handelt es sich bei den gesinterten Formkörpern insbesondere um Tiegel zum Kristallziehen von Si-Einkristallen, eignen sich diese besonders zum Kristallziehen, da sie temperaturstabil sind und z. B. eine Siliziumschmelze weniger stark verunreinigen. Dadurch kann eine höhere Ausbeute beim Kristallziehen erreicht werden.

Eine Reduzierung der Migration von Verunreinigungen während des Einkristallziehens kann auch durch die Anwesenheit von Aluminium oder Aluminium enthaltenden Stoffen im Ziehtiegel, wie in DE 19710672 beschrieben, erreicht werden. Dies kann durch Zugabe von entsprechenden Partikeln oder gelösten Substanzen zu der Dispersion und/oder dem porösen Formkörper erreicht werden.

Die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1:

5 In einem 600 ml Kunststoffbecher wurden 170 g bidest. H₂O vorgelegt. Mit einem handelsüblichen Propellerrührer wurden zunächst 45 g Fumed Silica (Aerosil® OX 50 der Firma Degussa, BET Oberfläche 50 m²/g) in 15 min eingerührt. Anschließend wurden 845 g 10 Fused Silica (Excelica® SE-15 der Firma Tokuyama, mittlere Teilchengröße 15 µm) erst zügig, zum Schluß in kleineren Portionen zugegeben und in wenigen Minuten dispergiert. Die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers wurde dabei von anfangs 400 U/min. nach und nach auf 2000 U/min. erhöht.

15 Im Anschluß an die vollständige Dispergierung wurde die Dispersion 10 Minuten einem leichten Unterdruck (0,8 bar) unterzogen, um eventuelle eingeschlossene Luftblasen zu entfernen.

20 Die so hergestellte Dispersion bestand aus 890 g Feststoff, was einem Feststoffgehalt von 83,96 Gew.% entspricht (davon wiederum 94,94% Fused Silica und 5,06% Fumed Silica).

Ein Teil der Dispersion wurde in zwei oben offene rechteckige 25 Formen aus PTFE (5cm*15cm*2cm) gegossen. Nach 4 Stunden wurden die beiden Formkörper durch Zerlegen der Form entformt und in einem Trockenschrank bei 200°C getrocknet. Die getrockneten Formkörper hatten eine Dichte von 1,62g/cm³.

30 Mittels Quecksilberporosimetrie wurde ein Porenvolumen von 0,20 ml/g und eine innere Oberfläche von 30 m²/g bestimmt.

Ein Formkörper wurde in einem Hochvakuum (10⁻³ mbar) gesintert, indem er für eine Minute auf 1620°C mit einer Aufheitzrate von 35 2°C/min erhitzt wurde.

Der so erhaltene gesinterte Formkörper hatte eine Dichte von 2,2 g/cm³, bestand aus 100 % amorphem, transparenten, gasundurchlässigen Kieselglas ohne Gaseinschlüsse und einem OH-Gruppen Gehalt unterhalb von 1 (quantitative Bestimmung mittels IR- Spektroskopie in Transmission).

Der meßbare Schrumpf gegenüber dem porösen Formkörper betrug bezogen auf das Volumen 26,37 %, was einem linearen Schrumpf von 10 % entspricht.

Der zweite Formkörper wurde ebenfalls in einem Hochvakuum (10⁻³ mbar) bis auf 1620°C mit einer Aufheizrate von 2°C/min erhitzt. Bei den erreichten Temperaturen von 400°C, 600°C, 800°C, 15 1000°C, 1200°C, 1400°C, 1600°C wurde jeweils die Dichte des Formkörpers bestimmt. Die derart bestimmte Dichte des Formkörpers in Abhängigkeit von der Sintertemperatur zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1: Dichte des Formkörpers in Abhängigkeit der Sinter-temperatur.

Temperatur [°C]	Dichte [g/cm³]
200	1,62
400	1,61
600	1,63
800	1,62
1000	1,63
1200	1,68
1400	1,81
1600	2,20

5 Figur 1 zeigt eine REM Aufnahme des bei 200°C getrockneten Formkörpers.

Ferner wurde bei den erreichten Temperaturen von 200°C, 600°C, 1000°C, 1200°C und 1400°C jeweils die Porenverteilung des Form-10 körpers mittels Quecksilberporosimetrie bestimmt. Diese Poren-verteilung ist in Fig. 2 wiedergegeben.

Ferner wurden von den Proben bei den genannten Temperaturen das Porenvolumen und die innere Porenoberfläche bestimmt. Das Er-15 gebnis ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2: Porenvolumen und innere Porenoberfläche (mittels Quecksilberporosimetrie)

Probe	Porenvolumen [ml/g]	Inneren Oberfläche [m ² /g]
200°C	0,24	33,23
600°C	0,22	33,068
1000°C	0,21	27,78
1200°C	0,18	8,217
1400°C	0,097	2,01

5

Beispiel 2a bis c:

- a) (Vergleichsbeispiel) In einem 600 ml Kunststoffbecher wurden 10 170 g bidest. H₂O vorgelegt. Mit einem handelsüblichen Propellerrührer wurden 890 g Fused Silica (Excelica® SE-15 der Firma Tokuyama, mittlere Teilchengröße 15 µm) erst zügig, zum Schluß in kleineren Portionen zugegeben und in wenigen Minuten dispergiert.
- 15 b) In einem 600 ml Kunststoffbecher wurden 170 g bidest. H₂O vorgelegt. Mit einem handelsüblichen Propellerrührer wurden zunächst 45 g Fumed Silica (Aerosil® OX 50 der Firma Degussa, BET Oberfläche 50 m²/g) in 15 min eingerührt. Anschließend wurden 20 845 g Fused Silica (Excelica® SE-15 der Firma Tokuyama, mittlere Teilchengröße 15 µm) erst zügig, zum Schluß in kleineren Portionen zugegeben und in wenigen Minuten dispergiert.
- c) In einem 600 ml Kunststoffbecher wurden 170 g bidest. H₂O 25 vorgelegt. Mit einem handelsüblichen Propellerrührer wurden zunächst 90 g Fumed Silica (Aerosil® OX 50 der Firma Degussa, BET Oberfläche 50 m²/g) in 15 min eingerührt. Anschließend wurden 800 g Fused Silica (Excelica® SE-15 der Firma Tokuyama, mittle-

re Teilchengröße 15 µm) erst zügig, zum Schluß in kleineren Portionen zugegeben und in wenigen Minuten dispergiert.

In allen drei Varianten betrug die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers anfangs 400 U/min. und wurde nach und nach auf 2000 U/min. erhöht.

Im Anschluß an die vollständige Dispergierung wurden alle drei Dispersionen 10 Minuten einem leichten Unterdruck (0,8 bar) unterzogen, um eventuelle eingeschlossene Luftblasen zu entfernen.

Die so hergestellten Dispersionen bestanden aus 890 g Feststoff, was einem Feststoffgehalt von 83,96 Gew.% entspricht. Der Anteil an Fumed Silica betrug in Dispersion a) 0 Gew.%, in b) 5,06 Gew.% und in c) 10,12 Gew.%.

Die Dispersionen wurden jeweils in 10 oben offene rechteckige Formen aus PTFE (5cm*10cm*2cm) gegossen. Nach 4 Stunden wurden die Formkörper durch Zerlegen der Form entformt und in einem Trockenschrank bei 200°C getrocknet. Nach dem Trocknen wurde ein Teil der Proben noch jeweils bei 800°C und 1100°C für eine Stunde getempert.

Anschließend wurde die Biegefestigkeit mittels 3-Punkt-Biegemessung ermittelt.

Tabelle 3: Biegefestigkeit (N/mm²) in Abhängigkeit des Anteils an nanoskaligen amorphen SiO₂-Partikeln und Wärmebehandlung (1Stunde)

	Wärmebehandlung		
	200 °C	800°C	1100°C
0% nanoskalige Partikel (siehe Beispiel 2a)	0,2 N/mm ²	1,2 N/mm ²	1,6 N/mm ²
5% nanoskalige Partikel (siehe Beispiel 2b)	0,8 N/mm ²	1,9 N/mm ²	4,2 N/mm ²

10% nanoskalige Partikel (siehe Beispiel 2c)	0,8 N/mm ²	1,7 N/mm ²	3,9 N/mm ²
---	-----------------------	-----------------------	-----------------------

Wie aus Tab. 3 ersichtlich führt eine bimodale Korngrößenverteilung zu einer erhöhten Biegefestigkeit. Vergleicht man die Festigkeit der Formkörper aus Tab. 3 mit den Festigkeiten, die 5 in der JP 5-294610 angegeben sind (bei 300°C getrocknete Proben) so ergibt sich bei vergleichbaren pH Wert der Dispersion von ca. 6,5 aus dem Stand der Technik eine Festigkeit von 0,01 N/mm², während die Festigkeit nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (Beispiel 2b, 2c) bei bis zu 0,8 N/mm² liegt, was einem 10 Faktor von bis zu 80 entspricht.

Vergleichsbeispiel 1:

In Anlehnung an EP 653381 wurde Siliziumdioxid in einer Kugelmühle gemahlen, bis eine Kornverteilung im Bereich von >0,45 µm 15 bis <50 µm vorlag, wobei der Hauptanteil von etwa 60 % zwischen 1 µm und 10 µm lag. Bei dem Versuch, wie im Beispiel 1 eine Dispersion mit einem Feststoffanteil von ≥ 80Gew.% herzustellen, wurde die Dispersion bei 79 Gew.% Feststoffanteil schlagartig fest. Eine Überführung der Masse in eine Form war nicht 20 mehr möglich.

Vergleichsbeispiel 2:

25 In Anlehnung an EP 318100 wurde versucht, eine pyrogene Kiesel säure mit einer BET Oberfläche von 50 m²/g in Wasser zu dispergieren. Bei dem Versuch, wie im Beispiel 1 eine Dispersion mit einem Feststoffanteil von ≥ 80 Gew.% herzustellen, wurde die Dispersion schon bei 42 Gew.% Feststoffanteil schlagartig fest. 30 Eine Überführung der Masse in eine Form war nicht mehr möglich. Auch mit Verwendung von Ammoniumfluorid als Verflüssiger konnte nur ein Feststoffanteil von 48 Gew.% dispergiert werden. Eine Überführung der Masse in eine Form war wiederum nicht möglich.

Patentansprüche:

1. Homogene, sehr gut gießfähige Dispersion von amorphen, SiO₂-Partikeln in einem Dispersionsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion einen Füllgrad von mindestens 80 Gew.% an amorphen SiO₂-Partikeln aufweist und die amorphen SiO₂-Partikel eine bimodale Korngrößenverteilung gebildet von größeren amorphen SiO₂-Partikeln und von kleineren amorphen SiO₂-Partikeln haben.
- 10 2. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Füllgrad von mindestens 83 Gew.% an amorphen, SiO₂-Partikeln aufweist.
- 15 3. Dispersion nach Anspruch 1, oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Dispersionsmittel ein polares oder unpolares organisches Lösungsmittel oder Wasser oder deren Mischung vorhanden ist.
- 20 4. Dispersion nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Dispersionsmittel Wasser, das einen Widerstand von ≥ 18 Mega-Ohm*cm hat, vorhanden ist.
- 25 5. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die größeren amorphen SiO₂-Partikel eine möglichst runde d.h. kugelförmige und kompakte Morphologie haben.
- 30 6. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die größeren amorphen SiO₂-Partikel eine Korngrößenverteilung mit einem D50-Wert zwischen 1-200 µm aufweisen.

7. Dispersion nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die größeren amorphen SiO₂-Partikel eine BET-Oberfläche von 0,001 m²/g - 50 m²/g, haben.

5 8. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die kleineren amorphen SiO₂-Partikel, in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.%, vorhanden sind.

9. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekenn-
10 zeichnet, daß die spezifische Dichte der amorphen SiO₂-
Partikel zwischen 1,0 und 2,2 g/cm³ liegt.

10. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch
gekennzeichnet, daß die amorphen SiO₂-Partikel an ihrer Ober-
15 fläche ≤ 3OH-Gruppen pro nm² besitzen.

11. Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch
gekennzeichnet, daß als größere amorphe SiO₂ Partikel nachge-
sinterte Kieselsäure (Fused Silica) oder amorphe gesinterte
20 oder kompaktierte SiO₂ vorhanden sind.

12. Dispersion nach nach einem der Ansprüche 1 bis 11 , da-
durch gekennzeichnet, daß die SiO₂-Partikel in hochreiner
Form vorliegen.

25 13. Verfahren zur Herstellung einer Dispersion gemäß An-
spruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß amorphe SiO₂-Partikel
mit möglichst runder und kompakter Form in ein vorgelegtes
Dispersionsmittel derart eingearbeitet werden, daß die Aus-
30 bildung eines dilatanten Verhaltens weitgehend unterdrückt
wird.

35 14. Verfahren zur Herstellung eines porösen, und amorphen
SiO₂-Formkörpers mit extrem hohem Füllgrad umfassend die
Schritte

1. Herstellung einer Dispersion von SiO₂-Partikeln,
2. Überführen der Dispersion in eine Form,
3. Entformen des Formkörpers nach dem Erstarren der Dispersion,

5 4. Trocknung des Formkörpers,

dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung der Dispersion von SiO₂-Partikeln ein Füllgrad von mindestens 80 Gew.% SiO₂ erreicht wird.

10 15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion und/oder der poröse Formkörper ganz oder teilweise mit Verbindungen versetzt wird, die eine Cristobalitbildung fördern oder bewirken.

15 16. Amorpher offenporiger, endkonturnaher SiO₂-Formkörper dadurch gekennzeichnet, daß er nach einem Verfahren gemäß Anspruch 14 oder 15 hergestellt ist.

17. Amorpher, offenporiger, endkonturnaher SiO₂-Formkörper dadurch gekennzeichnet, daß er eine Biegefestigkeit zwischen 20 0,1 N/mm² und 20 N/mm² aufweist.

18. Amorpher, offenporiger, endkonturnaher SiO₂-Formkörper dadurch gekennzeichnet, daß er zu mindestens 64 Vol.% aus SiO₂-Partikeln besteht und ein Porenvolumen (bestimmt mittels Quecksilberporosimetrie) von 1 ml/g bis 0,01 ml/g hat und Poren mit einem Porendurchmesser von 1 bis 10 µm besitzt die bis 1000°C sinterstabil sind oder Poren mit einer bimodalen Porendurchmesserverteilung hat, wobei ein Maximum der Porendurchmesser im Bereich von 0,01 bis 0,05 µm liegt und ein zweites Maximum der Porendurchmesser im Bereich von 1 bis 5 µm liegt.

19. Amorpher, offenporiger, endkonturnaher SiO₂-Formkörper dadurch gekennzeichnet, daß er Poren mit einer bimodalen Po-

rendurchmesserverteilung hat, wobei ein Maximum der Poren-durchmesser im Bereich von 0,01 bis 0,05 μm liegt und ein zweites Maximum der Porendurchmesser im Bereich von 1 bis 5 μm liegt, wobei sich die Porendurchmesserverteilung beim Erhitzen derart verändert, daß bei 1000°C eine monomodale Porendurchmesserverteilung vorliegt und der Porendurchmesser im Bereich von 2,2 bis 5,5 μm liegt und die innere Oberfläche des Formkörpers 100 m^2/g bis 0,1 m^2/g beträgt.

10 20. SiO_2 -Formkörper nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß er bezüglich seines Volumens bis 1000°C sinterstabil ist.

15 21. 100% amorpher, transparenter, gasundurchlässiger, gesinterter Kieselglasformkörper mit einer Dichte von mindestens 2,15 g/cm^3 .

20 22. Kieselglasformkörper gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß er keine Gaseinschlüsse aufweist.

25 23. Kieselglasformkörper gemäß einem der Ansprüche 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, daß er eine OH-Gruppen Konzentration von $\leq 1 \text{ ppm}$ aufweist.

24. Kieselglasformkörper gemäß einem der Ansprüche 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß er einen Fremdatomanteil an Metallen von $\leq 300 \text{ ppmw}$ hat.

30 25. Verwendung eines Formkörpers gemäß einem der Ansprüche 21 bis 24 als Tiegel für das Ziehen von Siliziumeinkristallen.

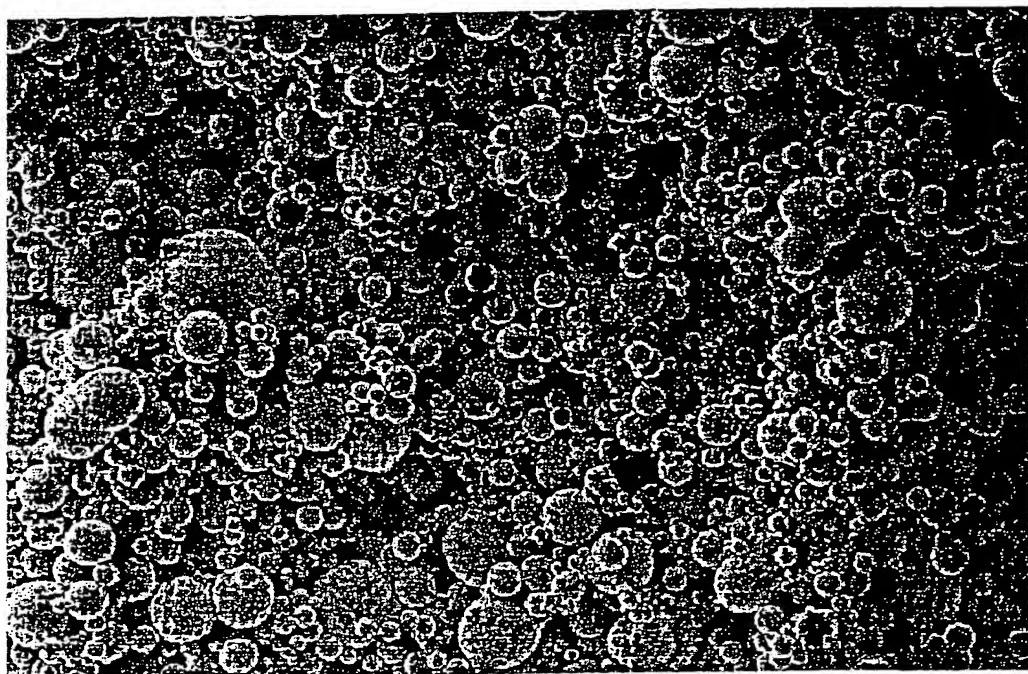
BEST AVAILABLE COPY

WO 01/17902

PCT/EP00/08752

1 / 2

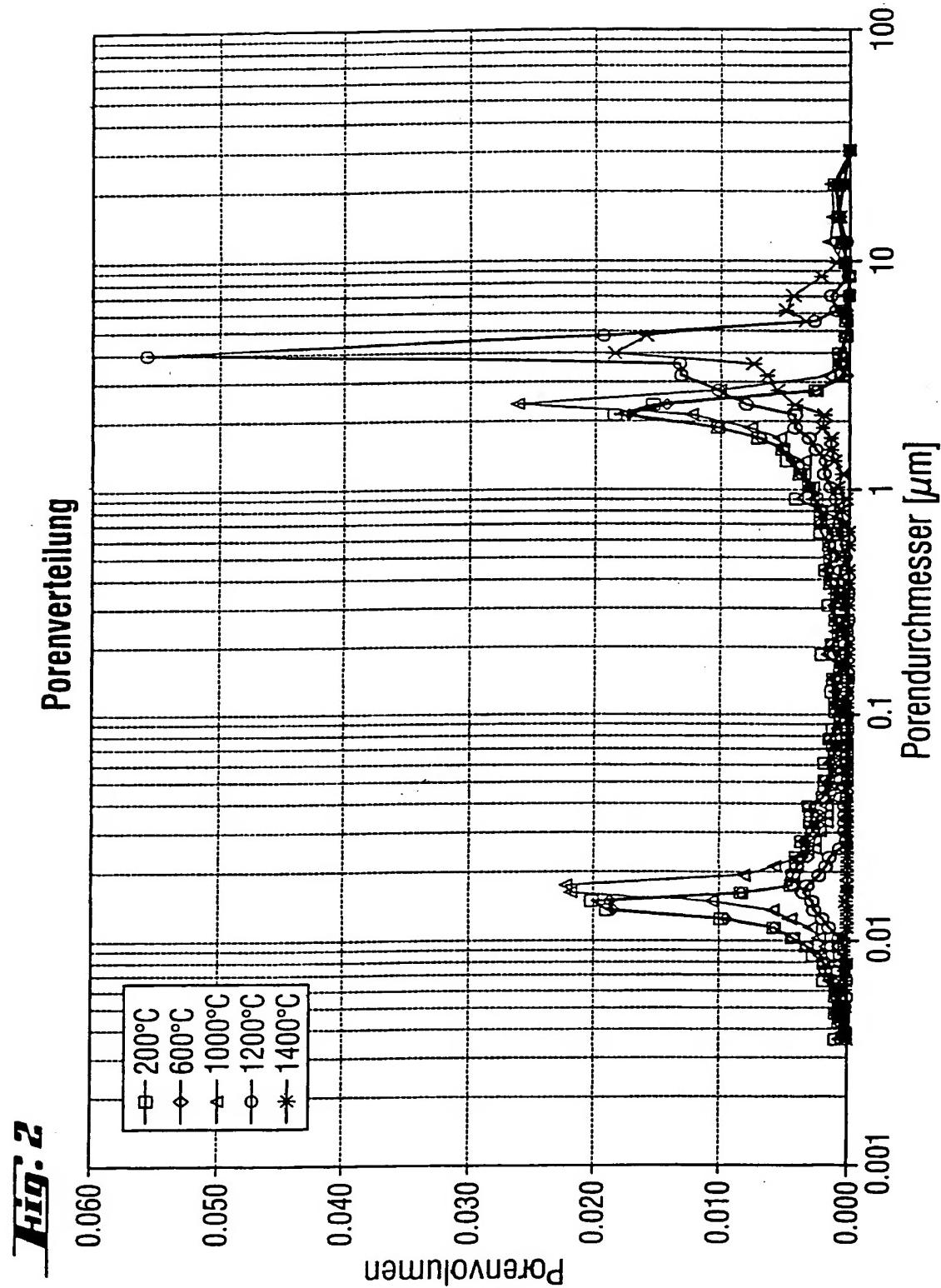
Fig. 1



100 μm

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

2 / 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int	tional Application No
PCT/EP 00/08752	

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C01B33/141

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 891 946 A (ALSTHOM CGE ALCATEL) 20 January 1999 (1999-01-20) column 1, line 18 -column 3, line 9 -----	1
A	US 4 929 579 A (LASSITER PERRY B) 29 May 1990 (1990-05-29) cited in the application claim 4 -----	1
A	US 5 389 591 A (GUIGONIS JACQUES M L ET AL) 14 February 1995 (1995-02-14) claim 4 -----	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *S* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 February 2001

Date of mailing of the International search report

12/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/08752

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197743 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1977-77023Y XP002159146 & JP 52 039049 B (TOSHIBA CERAMICS CO), 3 October 1977 (1977-10-03) abstract</p> <p>-----</p> <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199349 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1993-392363 XP002159147 & JP 05 294610 A (TOKUYAMA SODA KK), 9 November 1993 (1993-11-09) abstract</p> <p>-----</p>	1
A		1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08752

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0891946	A	20-01-1999	FR US	2766170 A 6071487 A	22-01-1999 06-06-2000
US 4929579	A	29-05-1990	NONE		
US 5389591	A	14-02-1995	FR AT DE DE EP ES HK	2691456 A 145639 T 69306169 D 69306169 T 0574280 A 2097467 T 1001048 A	26-11-1993 15-12-1996 09-01-1997 27-03-1997 15-12-1993 01-04-1997 22-05-1998
JP 52039049	B	03-10-1977	NONE		
JP 5294610	A	09-11-1993	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In' nionales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08752

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C01B33/141

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 CO18

Recherchierte aber nicht zum Mindesprftstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 891 946 A (ALSTHOM CGE ALCATEL) 20. Januar 1999 (1999-01-20) Spalte 1, Zeile 18 -Spalte 3, Zeile 9 ---	1
A	US 4 929 579 A (LASSITER PERRY B) 29. Mai 1990 (1990-05-29) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 4 ---	1
A	US 5 389 591 A (GUIGONIS JACQUES M L ET AL) 14. Februar 1995 (1995-02-14) Anspruch 4 ---	1

X Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 - *'A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *'E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *'L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *'O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *'P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
 - *'T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - *'X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - *'Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - *&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

1. Februar 2001

12/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Clement, J-P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08752

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197743 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1977-77023Y XP002159146 & JP 52 039049 B (TOSHIBA CERAMICS CO), 3. Oktober 1977 (1977-10-03) Zusammenfassung</p> <p>---</p>	1
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199349 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1993-392363 XP002159147 & JP 05 294610 A (TOKUYAMA SODA KK), 9. November 1993 (1993-11-09) Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08752

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0891946 A	20-01-1999	FR US	2766170 A 6071487 A	22-01-1999 06-06-2000
US 4929579 A	29-05-1990	KEINE		
US 5389591 A	14-02-1995	FR AT DE DE EP ES HK	2691456 A 145639 T 69306169 D 69306169 T 0574280 A 2097467 T 1001048 A	26-11-1993 15-12-1996 09-01-1997 27-03-1997 15-12-1993 01-04-1997 22-05-1998
JP 52039049 B	03-10-1977	KEINE		
JP 5294610 A	09-11-1993	KEINE		